

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.07.03 #2

REC'D 19 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月 2日

出願番号
Application Number: 特願2002-226304
[ST. 10/C]: [JP 2002-226304]

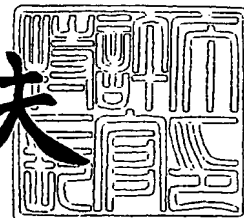
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13537

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F 8/12

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23

 【氏名】 谷口 明男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23

 【氏名】 小久保 匡

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-35-308

 【氏名】 武貞 健太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県明石市東人丸町29-17-203号

 【氏名】 近藤 晃三

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-35-510

 【氏名】 千葉 健

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【選任した代理人】

【識別番号】 100117112

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋山 文男

【選任した代理人】

【識別番号】 100117123

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102675

【プルーフの要否】 要

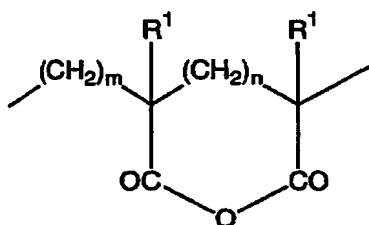
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル系ブロック共重合体および熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) メタアクリル系重合体ブロック、および (B) アクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数、 m は0または1の整数)で表わされる (C) 酸無水物基を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 2】 (D) カルボキシル基を0.1～50重量%を有することを特徴とする請求項1記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 3】 一般式 $(\text{A}-\text{B})_n$ 、一般式 $\text{B}-(\text{A}-\text{B})_n$ 、一般式 $(\text{A}-\text{B})_n-\text{A}$ で表わされるアクリル系ブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種のアクリル系ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 4】 アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量が30000～500000である請求項1、2または3記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 5】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したアクリル系ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が1～1.8である請求項1、2、3または4記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項 6】 メタアクリル系重合体ブロック (A) 10～60重量%およびアクリル系重合体ブロック (B) 90～40重量%からなる請求項1、2、3

、4または5記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項7】 酸無水物基 (C) をメタアクリル系重合体ブロック (A) に有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項8】 酸無水物基 (C) をアクリル系重合体ブロック (B) に有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項9】 酸無水物基 (C) を0.1～99.9重量%有することを特徴とする請求項7または8記載のアクリル系ブロック共重合体。

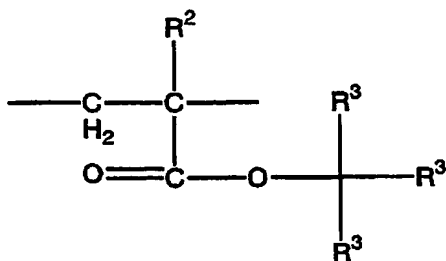
【請求項10】 カルボキシ基 (D) を、酸無水物基 (C) を有するブロックと同じブロックに有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載のアクリル系ブロック共重合体。

【請求項11】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のアクリル系ブロック共重合体0.5～90重量%および、(b) 熱可塑性樹脂および/または (c) 熱可塑性エラストマー99.5～100重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 熱可塑性樹脂 (b) が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、メチルメタクリレート-スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂であって、熱可塑性エラストマー (c) がスチレンエラストマー、オレフィンエラストマー、ウレタンエラストマー、塩化ビニルエラストマー、アミドエラストマー、エステルエラストマーおよびアクリルエラストマーからなる群より選ばれた熱可塑性エラストマーである請求項11記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】 メタアクリル系重合体ブロック (A)、アクリル系重合体ブロック (B) の少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式 (2) :

【化 2】



(式中、 R^2 は水素またはメチル基を表す。 R^3 は水素、メチル基、またはフェニル基を表し、少なくともひとつのメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる単位を少なくとも1つ有する (d) アクリル系ブロック共重合体を、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のアクリル系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項14】 アクリル系ブロック共重合体 (d) が制御ラジカル重合により製造された共重合体である請求項13記載のアクリル系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項15】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のアクリル系ブロック共重合体を加水分解して酸無水物基が開環し、側鎖に (E) カルボキシル基を有するアクリル系ブロック共重合体。

【請求項16】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のアクリル系ブロック共重合体を水と共に熔融混練することを特徴とする請求項14記載のアクリル系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のアクリル系ブロック共重合体、請求項15記載のアクリル系ブロック共重合体または、請求項11または12記載の熱可塑性樹脂組成物からなる自動車・電気・電子用部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来存在しなかった柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性

、耐熱性、熱分解性に優れ、さらには反応性に富むアクリル系ブロック共重合体および熱可塑性組成物、これを用いた自動車・電気・電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

加硫ゴムは、優れた柔軟性とゴム弾性を備えているが、成形時、ゴムに添加剤を配合し、加硫する必要があるため、成形サイクル時間が長く、かつ工程が煩雑であり、成形性に問題がある。また、加硫ゴムはいったん成形加硫したのちは再加熱しても熔融しないため、接合するなどの後加工ができない、使用後にリサイクルする事が困難という問題もある。

【0003】

このような点から近年、熱可塑性エラストマーが加硫ゴムに代わって使用されるようになってきている。たとえば、自動車の車両においては、ガラスランチャネル、ウェザーストリップ、各種ブーツ、水切りモールなど様々なシール部品が使用されている。そのうちの大部分は加硫型のゴムが用いられているが、燃費向上、環境問題の観点から、近年そのシール部品の一部に軽量でリサイクル可能なオレフィン系熱可塑性エラストマーが用いられ始めている。

【0004】

一般に熱可塑性エラストマーはエントロピー弾性を発揮するゴム成分（ソフトセグメント）と、高温では流動するが、常温では塑性変形を防止してゴム成分に補強効果を与える拘束成分（ハードセグメント）からなるアロイ構造を取っている。たとえば、スチレン系エラストマーではスチレンブロックが凝集してハードセグメントとして働き、ブタジエン系ブロックまたはイソプレン系ブロックがマトリクスとなりソフトセグメントとして働く。また、オレフィン系エラストマーでは、EPDMなどのゴムがPPなどの樹脂中に分散する構造を取るアロイ構造を取っている。いずれもハードセグメントが高温では流動することにより、射出成形など熱可塑性の加工が可能である。しかしながら、従来のスチレン系あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べてゴム弾性や耐熱性（この場合の耐熱性は高温における圧縮永久歪み特性などを意味する）が充分でない上に、耐油性が悪いといった欠点を有している。一方、耐油性に優れる熱可塑

性エラストマーとして、近年、特許第2553134号公報に開示されるようにメタアクリルブロックとアクリルブロックを有するアクリル系ブロック体が開示されているが、これらもスチレン系エラストマー同様、成形加工性は非常に良好であるが、耐熱性に劣るといった欠点を有する。また、熱可塑性エラストマーは、高温ではハードセグメントが流動するために、射出成形などの熱可塑性の加工が可能であるが、熱可塑性エラストマーの熱分解温度が射出成形温度よりも低い場合には、熱可塑性エラストマーの熱劣化を生じる場合があり、特に、メタアクリル系重合体は、170～250℃で解重合により単量体へと分解するものが多く (Polymer Handbook Third Edition:Wiley-Interscience 1989)、高温熱安定性が必要とされる場合には、用いることができないという欠点も有する。

【0005】

他方、熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性を高めるなど、樹脂改質を目的として添加したり、あるいは熱可塑性樹脂とコンパウンドして軟質材料としてもちいることは既に公知である (たとえば、特開平10-279738号公報)。しかしながら、スチレン系エラストマーやオレフィン系エラストマーでは、その極性から非極性樹脂の改質は可能であるが、極性樹脂との相溶性が悪いために、極性樹脂の改質を目的とする場合には、相溶化剤を別に添加したり、熱可塑性エラストマーに無水マレイン酸のごとき化合物をグラフト、付加させることによって改質を行なう必要がある (たとえば、特開平7-173390号公報、特開2000-265033号公報)。この場合、改質は行なえるものの、やはりスチレン系あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマー自身の特性に起因して耐油性が低下してしまう。また、前記のアクリル系ブロック体の場合も、スチレン系あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べて耐油性や相溶性は良好であるものの不十分なレベルであった。そこで、耐油性や耐熱性、熱分解性に優れ、さらには熱可塑性樹脂の改質やコンパウンド特性に優れる熱可塑性エラストマーの開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、熱分解性

に優れ、さらには反応性に富む新規なアクリル系ブロック共重合体、およびこれを用いた組成物、自動車、電気・電子部品に関する。

【0007】

【課題を解決するための手段】

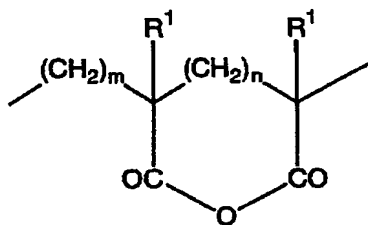
前記課題を解決するために検討した結果、メタアクリル系重合体ブロック（A）、およびアクリル系重合体ブロック（B）からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に特定の酸無水物基を有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体が、柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、熱分解性に優れ、さらには反応性に富むことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、メタアクリル系重合体ブロック（A）、およびアクリル系重合体ブロック（B）からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式（1）：

【0009】

【化3】



【0010】

（式中、 R^1 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数、 m は0または1の整数）で表わされる酸無水物基（C）を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体（a）に関する。

【0011】

前記アクリル系ブロック共重合体（a）は、カルボキシル基（D）を0.1～50重量%を有することが好ましい。

【0012】

また、一般式 $(A-B)_n$ 、一般式 $B-(A-B)_n$ 、一般式 $(A-B)_n-A$ で表わされるアクリル系ブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種のアクリル系ブロック共重合体であることが好ましい。

【0013】

また、アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量が 30000～50000 であることが好ましく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したアクリル系ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1～1.8 であることが好ましい。

【0014】

前記アクリル系ブロック共重合体 (a) はメタアクリル系重合体ブロック (A) 10～60 重量% およびアクリル系重合体ブロック (B) 90～40 重量% からなることが好ましく、酸無水物基 (C) をメタアクリル系重合体ブロック (A) に酸無水物基 (C) をアクリル系重合体ブロック (B) に有しても良い。

【0015】

酸無水物基 (C) は 0.1～99.9 重量% 有することが好ましく、カルボキシル基 (D) を酸無水物基 (C) を有するブロックと同じブロックに有することが好ましい。

【0016】

また、本発明は、前記アクリル系ブロック共重合体 (a) 0.5～90 重量% および、(b) 熱可塑性樹脂と (c) 熱可塑性エラストマー 99.5～10 重量% からなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0017】

熱可塑性樹脂 (b) は、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、メチルメタクリレート-スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂であって、熱可塑性エラストマー (c) がスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、塩ビ系エラストマー、アミド系エラストマー-エステル系エラストマーおよびアクリル系エラストマー、からなる群より選ばれた熱可塑性エラストマーであることが

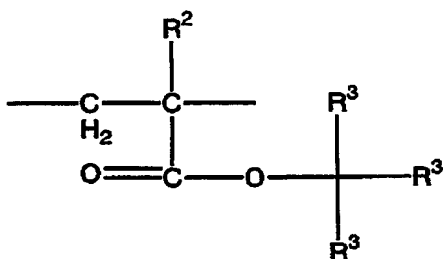
好ましい。

【0018】

また、本発明は、メタアクリル系重合体ブロック（A）、およびアクリル系重合体ブロック（B）からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式（2）：

【0019】

【化4】



【0020】

（式中、 R^2 は水素またはメチル基を表す。 R^3 は水素、メチル基、またはフェニル基を表し、少なくともひとつのメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なってもよい。）で表わされる単位を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体（d）を、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練することを特徴とする前記アクリル系ブロック共重合体（a）の製造方法に関する。

【0021】

前記アクリル系ブロック共重合体（d）は制御ラジカル重合により製造されることが好ましい。

【0022】

また、本発明は、前記アクリル系ブロック共重合体（a）を加水分解して酸無水物基が開環し、側鎖にカルボキシル基（E）を有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体（e）に関する。

【0023】

アクリル系ブロック共重合体（e）はアクリル系ブロック共重合体（a）を水と共に熔融混練し製造することが好ましい。また、本発明はアクリル系ブロック共重合体（a）、（e）または前記熱可塑性樹脂組成物から成る自動車・電気・

電子用部品に関する。

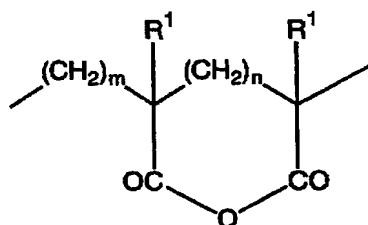
【0024】

【発明の実施の形態】

本発明は、メタアクリル系重合体ブロック（A）、およびアクリル系重合体ブロック（B）からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式（1）：

【0025】

【化5】



【0026】

（式中、R¹は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。nは0～3の整数、mは0または1の整数）で表わされる酸無水物基（C）を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体に関する。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0027】

<アクリル系ブロック共重合体（a）>

本発明のアクリル系ブロック共重合体（a）の構造は線状ブロック共重合体または分岐状（星状）ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなアクリル系ブロック共重合体の構造は、必要とされるアクリル系ブロック共重合体（a）の物性、熱可塑性樹脂との組成物に必要とされる加工特性や機械特性などの必要特性に応じて使い分けられる。

【0028】

本発明のアクリル系ブロック共重合体（a）の構造は線状ブロック共重合体または分岐状（星状）ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要とされるアクリル系ブロック共重合

体 (a) の物性、熱可塑性樹脂との組成物に必要とされる加工特性や機械特性などの必要に応じて使い分けられるが、コスト面や重合容易性の点で、線状ブロック共重合体が好ましい。

【0029】

線状ブロック共重合体は、組成物の物性の点から、メタアクリル系重合体ブロックをA、アクリル系重合体ブロックをBと表現したとき、一般式 $(A-B)_n$ 、一般式 $B-(A-B)_n$ 、一般式 $(A-B)_n-A$ (n を 1 以上の整数) で表わされるアクリル系ブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種のアクリル系ブロック共重合体であることが好ましい。特に限定されないが、これらの中でも、加工時の取り扱い容易性や、組成物の物性の点から A-B 型のジブロック共重合体、A-B-A 型のトリブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

【0030】

酸無水物基 (C) は重合体ブロック当たり 1 つまたは 2 つ以上であることができ、その数が 2 つ以上である場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合またはブロック共重合であることができる。A-B-A 型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、 $(A/C)-B-A$ 型、 $(A/C)-B-(A/C)$ 型、 $C-A-B-A$ 型、 $C-A-B-A-C$ 型、 $A-(B/C)-A$ 型、 $A-B-C-A$ 型、 $A-C-B-A$ 型などのいずれであってもよい。ここで (A/C) とは、ブロック A に官能基 C が含有されていることを表わし、 (B/C) とは、ブロック B に酸無水物基 (C) が含有されていることを表わす。

【0031】

アクリル系ブロック共重合体 (a) の数平均分子量は、とくに限定されず、メタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル重合体系ブロック (B) にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。分子量が小さい場合には、エラストマーとして十分な機械特性を発現出来ず、逆に分子量が必要以上に大きい場合には、加工特性が低下することから、好ましいアクリル系ブロック共重合体の数平均分子量は、30000～500000 が好ましく、より好ましくは 40000～400000、さらに好ましくは 50000～300000 である。

【0032】

アクリル系ブロック共重合体 (a) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) も、とくに限定はないが、1~1.8 であることが好ましく、1~1.5 であることがさらに好ましい。 M_w/M_n が 1.8 をこえるとアクリル系ブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。

【0033】

アクリル系ブロック共重合体を構成するメタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) の組成比はとくに限定されず、使用する用途において要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびメタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。好ましいメタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) の組成比の範囲を例示すると、メタアクリル系重合体ブロック (A) が 5~80 重量%、アクリル系重合体ブロック (B) が 95~20 重量%であることが好ましい。より好ましくは、メタアクリル系重合体ブロック (A) が 10~60 重量%、アクリル系重合体ブロック (B) が 90~40 重量%である。さらに好ましくはメタアクリル系重合体ブロック (A) が 20~50 重量%、アクリル系重合体ブロック (B) が 80~50 重量%である。メタアクリル系重合体ブロック (A) の割合が 5 重量%より少ないと、高温でのゴム弾性が低下する傾向にあり、80 重量%より多い場合には、エラストマーとしての機械特性、特に破断伸びが低下したり、熱可塑性樹脂との組成物の柔軟性が低下する傾向にある。

【0034】

アクリル系ブロック共重合体 (a) を構成するメタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) のガラス転移温度の関係は、メタアクリル系重合体ブロック (A) のガラス転移温度を T_{gA} 、アクリル系重合体ブロック (B) のそれを T_{gB} として、下式の間係を満たすことが好ましい。

$$T_{gA} > T_{gB}$$

【0035】

前記重合体（メタアクリル系重合体ブロック（A）およびアクリル系重合体ブロック（B））のガラス転移温度（ T_g ）の設定は、概略、下記の Fox 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。

【0036】

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中、 T_g は重合体部分のガラス転移温度を表わし、 T_{g1} , T_{g2} , ..., T_{gm} は各重合単量体のガラス転移温度を表わす。また、 W_1 , W_2 , ..., W_m は各重合単量体の重量比率を表わす。

【0037】

前記 Fox 式における各重合単量体のガラス転移温度は、たとえば、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いればよい。

【0038】

なお、前記ガラス転移温度は、DSC（示差走査熱量測定）または動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークにより測定することができるが、メタアクリル系重合体ブロック（A）とアクリル系重合体ブロック（B）の極性が近すぎたり、ブロックの単量体の連鎖数が少なすぎると、それら測定値と、前記 Fox 式による計算式とがずれる場合がある。

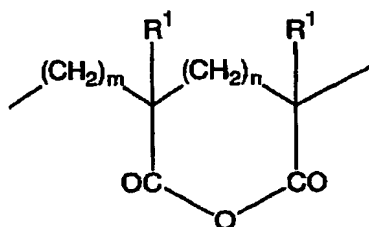
【0039】

前記、

一般式（1）：

【0040】

【化 6】



【0041】

(式中、 R^1 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数、 m は0または1の整数)で表わされる酸無水物基(C)のブロック共重合体への導入方法は、特に限定されないが、導入容易性や導入後の精製の簡便性などの点で、酸無水物基(C)の前駆体となる官能基の形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののちに環化させることによって導入することが好ましい。

【0042】

一般式(1)中の n は0～3の整数であって、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 n が3以上の場合は、重合が煩雑になったり、酸無水物基の環化が困難になる傾向にある。

【0043】

一般式(1)中の m は0または1の整数であって、 n が0の場合は m も0であり、 n が1～3の場合は、 m は1であることが好ましい。

【0044】

酸無水物基(C)はメタアクリル系重合体ブロック(A)およびアクリル系重合体ブロック(B)のどちらか一方のブロックのみに含有していてもよいし、両方のブロックに含有していてもよく、アクリル系ブロック共重合体(a)の反応点や、アクリル系ブロック共重合体(a)を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、さらには必要とされるアクリル系ブロック共重合体(a)の物性に応じてなど、目的に応じて使いわけることができる。たとえば、酸無水物基を反応点として、アミノ基、水酸基などを有する化合物を用いて、メタアクリル系重合体ブロック(A)やアクリル系重合体ブロック(B)を選択的に変性、あるいは

反応させたい場合には、酸無水物基 (C) を変性あるいは反応させたいブロックに導入すればよい。また、アクリル系ブロック共重合体 (a) の耐熱性や耐熱分解性向上の点では、酸無水物基 (C) をメタアクリル系重合体ブロック (A) に導入すればよく、アクリル系ブロック共重合体 (a) にゴム弾性を付与する観点では酸無水物基 (C) をアクリル系重合体ブロック (B) に架橋性の反応部位 (架橋点) として導入すればよい。特に限定されないが、反応点の制御や、耐熱性、ゴム弾性などの点では、メタアクリル系重合体ブロック (A) あるいはアクリル系重合体ブロック (B) のどちらか一方のブロックに有することが好ましい。また、特に限定されないが、メタアクリル系重合体ブロック (A) に含む場合は一般式 (1) の R^1 はともにメチル基であることが好ましく、アクリル系重合体ブロック (B) に含む場合は、一般式 (1) の R^1 はともに水素であることが好ましい。メタアクリル系重合体ブロック (A) に含む場合に R^1 が水素である場合や、アクリル系重合体ブロック (B) に含む場合に R^1 がメチル基である場合は、アクリル系ブロック共重合体 (a) の重合操作が煩雑になったり、メタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) のガラス転移温度の差が小さくなり、アクリル系ブロック共重合体 (a) のゴム弾性が低下する傾向する傾向にある。

【0045】

前記酸無水物基 (C) の含有数の好ましい範囲は、酸無水物基 (C) の凝集力、反応性、アクリル系ブロック共重合体 (a) の構造および組成、アクリル系ブロック共重合体 (a) を構成するブロックの数、ガラス転移温度、ならびに、酸無水物基の含有される部位および様式によって変化する。酸無水物基 (C) の含有量の好ましい範囲を例示すると、アクリル系ブロック共重合体 (a) 全体中の 0.1 重量%以上が好ましく、0.5 重量%以上がより好ましい。0.1 重量%より少ない場合、アクリル系ブロック共重合体 (a) の反応性や熱可塑性樹脂との相溶性が不十分になる傾向がある。また、アクリル系ブロック共重合体 (a) の耐熱性向上を目的に、 T_g の高い酸無水物基 (C) をハードセグメントであるメタアクリル系重合体ブロック (A) に導入する場合、0.1 重量%より少ないと、耐熱性の向上が不十分であり、高温におけるゴム弾性の発現が低下する傾向に

ある。

【0046】

前記無水物基 (C) の含有ブロックや含有量は必要とされる、反応性、反応点、凝集力、ガラス転移温度などに応じて適宜決めればよい。

【0047】

アクリル系ブロック共重合体 (a) は耐熱性や凝集力のさらなる向上の観点から、カルボキシル基 (D) を含んでいてもよい。カルボキシル基 (D) は、アクリル系ブロック共重合体 (a) への酸無水物基 (C) の導入の過程で生成することを特徴とする。

【0048】

カルボキシル基 (D) はメタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) のどちらか一方のブロックのみに含有していてもよいし、両方のブロックに含有していてもよく、アクリル系ブロック共重合体 (a) の反応点や、アクリル系ブロック共重合体 (a) を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、さらには必要とされるアクリル系ブロック共重合体 (a) の物性に応じてなど、目的に応じて使いわけることができる。特に限定されないが、アクリル系ブロック共重合体 (a) の反応点の制御や、アクリル系ブロック共重合体 (a) へのカルボキシル基 (D) の導入容易性の点では、酸無水物基 (C) を有するブロックと同様のブロックに有することが好ましく、耐熱性や凝集力の点では、メタアクリル系重合体ブロック (A) に含有することがより好ましい。T_gや凝集力の高いカルボキシル基 (D) をハードセグメントに導入することで、高温においてもよりゴム弾性を発現することが可能となるためである。また、アクリル系重合体ブロック (B) に (D) を有する場合は、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーとの相溶性の点で好ましい。

重合体ブロック当たり 1 または 2 以上であることができ、その数が 2 以上である場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合またはブロック共重合であることができる。A1-B1-A1 型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、(A1/D)-B1-A1 型、(A1/D)-B1-(A1/D) 型、D-A1-B1-A1 型、D-A1-B1-A1-D 型、A1-(B1

／D) -A1型、A1-B1-D-A1型、A1-D-B1-A1型などのいずれであってもよい。ここで (A1／D) とは、ブロック A1 にカルボキシル基 D が含有されていることを表わし、(B1／D) とは、ブロック B1 にカルボキシル基 D が含有されていることを表わす。ここでは、酸無水物基 (C) も含有しているので、A1 とはメタアクリル系重合体ブロックに酸無水物基がランダム型またはブロック型で導入されているブロックを表し、B1 とはアクリル系重合体ブロックに酸無水物基がランダム型またはブロック型で導入されているブロックを表わす。A1 あるいは B1 中でのカルボキシル基 (D) の含有される部位と含有される様式は自由に設定してよく、目的に応じて使い分けることができる。

【0049】

カルボキシル基 (D) の含有量の好ましい範囲は、カルボキシル基 (D) の凝集力、アクリル系ブロック共重合体 (a) の構造および組成、アクリル系ブロック共重合体を構成するブロックの数、ならびに、カルボキシル基 (D) の含有される部位および様式によって変化する。

【0050】

カルボキシル基 (D) の含有量の好ましい範囲を例示すると、アクリル系ブロック共重合体 (a) を構成する単量体のうち、0.1～50重量%である。より、好ましくは0.5～40重量%である。アクリル系ブロック共重合体 (a) に耐熱性や凝集力がさらに必要な場合にはカルボキシル基 (D) を50重量%までの範囲で導入することが好ましい。50重量%を超えるとカルボキシル基 (D) は高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、カルボキシル基 (D) の導入操作が煩雑になる傾向がある。0.1重量%以下の場合、カルボキシル基 (D) をハードセグメントに導入すると、耐熱性や凝集力の向上が不十分となる場合がある。前記カルボキシル基 (D) の含有量はカルボキシル基 (D) を有する単量体の重量%を表す。

【0051】

<メタアクリル系重合体ブロック (A)>

メタアクリル系重合体ブロック (A) を構成する単量体は、所望する物性のアクリル系ブロック共重合体を得やすい点、コストおよび入手しやすさの点から、メ

タアクリル酸エステル、酸無水物基 (C)、カルボキシル基 (D) を有する単量体および、これと共重合可能な他のビニル系単量体 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 25 重量%からなる。メタアクリル酸エステルの割合が少なすぎると、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性、高いガラス転移点、樹脂との相溶性などが損なわれる傾向が生ずる。

【0052】

メタアクリル系重合体ブロック (A) に必要とされる分子量は、メタアクリル系重合体ブロック (A) に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間などから決めればよい。

【0053】

凝集力は、分子間の相互作用（言い換えれば極性）と絡み合いの度合いに依存するとされており、分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力を増加させる。すなわち、メタアクリル系重合体ブロック (A) に必要とされる分子量を M_A とし、メタアクリル系重合体ブロック (A) を構成する重合体の絡み合い点間分子量を M_{cA} として M_A の範囲を例示すると、凝集力が必要な場合には、好ましくは $M_A > M_{cA}$ である。さらに例をあげると、さらなる凝集力が必要とされる場合には、好ましくは $M_A > 2 * M_{cA}$ であり、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときは、 $M_{cA} < M_A < 2 * M_{cA}$ が好ましい。絡み合い点間分子量は、Wuらの文献（ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス (Polym. Eng. and Sci.)、1990年、30巻、753頁）などを参照すればよい。たとえば、メタアクリル系重合体ブロック (A) がすべてメタアクリル酸メチルから構成されているとして、凝集力が必要とされる場合のメタアクリル系重合体ブロック (A) の数平均分子量の範囲を例示すると、9200以上であることが好ましい。ただし、酸無水物基 (C) をメタアクリル系重合体ブロック (A) に含有させれば、酸無水物基 (C) による凝集力が付与されるので、分子量はこれより低く設定することができる。また、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは 200000以下、さらに好ましくは 100000以下である。ただし、酸無水物基 (C) をメタアクリル系重合体ブロック (A) に含有させれば、酸無水物基 (C)

）による凝集力が付与されるので、分子量はこれより低く設定することができる。

【0054】

メタアクリル系重合体ブロック（A）を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トリイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。

【0055】

これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、組み合わせる熱可塑性樹脂との相溶性、コストおよび入手しやすさの点で、メタアクリル酸メチルが好ましい。

【0056】

メタアクリル系重合体ブロック (A) を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

【0057】

アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル；アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。

【0058】

芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレンなどをあげることができる。

【0059】

シアン化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニ

トリルなどをあげることができる。

【0060】

共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。

【0061】

ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができる。

【0062】

不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどをあげることができる。

【0063】

ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。

【0064】

マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。

【0065】

これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いられる。これらのビニル系単量体は、アクリル系ブロック共重合体を熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーと組み合わせる場合の相溶性によって好ましいものを選択することができる。また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキ

シエチルもしくはそれらの混合物、または、スチレンなどを共重合することができる。また、さらなる耐油性の向上を目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。

【0066】

メタアクリル系重合体ブロック (A) のガラス転移温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。ガラス転移温度が100℃未満では、高温でのゴム弾性が低下する。

【0067】

前記重合体 (メタアクリル系重合体ブロック (A)) のガラス転移温度 (T_g) の設定は、前記の Fox 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。ここで、ガラス転移温度とは、各重合単量体のガラス転移温度として Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いて、Fox 式にしたがって計算したものとする。

【0068】

<アクリル系重合体ブロック (B)>

アクリル系重合体ブロック (B) を構成する単量体は、所望する物性の組成物を得やすい点、コストおよび入手しやすさの点から、アクリル酸エステルおよび、無水物基 (C)、カルボキシ基 (D) を有する単量体、これと共重合可能なビニル系単量体 0~50 重量%、好ましくは 0~25 重量%とからなる。アクリル酸エステルの割合が 50 重量%未満の場合、それらアクリル酸エステルを用いる場合の特徴である組成物の物性、とくに耐衝撃性が損なわれる傾向が生ずる。

【0069】

アクリル系重合体ブロック (B) に必要とされる分子量は、アクリル系重合体ブロック (B) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間などから決めればよい。

【0070】

弾性率は、分子鎖の動き易さ (言い換えればガラス転移温度) とその分子量に密接な関連があり、ある一定以上の分子量でないと本来の弾性率を示さない。ゴム弾性についても同様であるが、ゴム弾性の観点からは、分子量が大きい方が望

ましい。すなわち、ブロック B に必要とされる分子量を M_B としてその範囲を示示すると、好ましくは $M_B > 3000$ 、より好ましくは $M_B > 5000$ 、さらに好ましくは $M_B > 10000$ 、とくに好ましくは $M_B > 20000$ 、最も好ましくは $M_B > 40000$ である。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは 50000 以下であり、さらに好ましくは 30000 以下である。

【0071】

アクリル系重合体ブロック (B) を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -ペンチル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸 n -ヘプチル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素 (たとえばアルキル) エステル; アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル; アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル; アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル; アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。これらは単独でまたはこれらの 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【0072】

これらの中でも、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、コスト、および入手しやす

さの点で、アクリル酸 n -ブチルが好ましい。また、組成物に耐油性が必要な場合は、アクリル酸 n -エチルが好ましい。また、低温特性が必要な場合はアクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましい。さらに、耐油性と低温特性を両立させたいときにはアクリル酸 n -エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 2-メトキシエチルの混合物が好ましい。

【0073】

アクリル系重合体ブロック (B) を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

【0074】

メタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 n -プロピル、メタアクリル酸 n -ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 n -ペンチル、メタアクリル酸 n -ヘキシル、メタアクリル酸 n -ヘプチル、メタアクリル酸 n -オクチル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素 (たとえばアルキル) エステル; メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル; メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル; メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル; メタアクリル酸 2-メトキシエチル、メタアクリル酸 3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル; メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフ

ルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。

【0075】

芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどをあげることができる。シアニ化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができる。

【0076】

共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。

【0077】

ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができる。

【0078】

不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどをあげることができる。

【0079】

ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。

【0080】

マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアрилマレイミド、フェニル

マレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。

【0081】

これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらのビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック (B) に要求されるガラス転移温度、弾性率、極性、また、組成物に要求される物性、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーとの相溶性などによって好ましいものを選択することができる。たとえば、組成物の耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合することができる。

【0082】

アクリル系重合体ブロック (B) のガラス転移温度は、好ましくは50℃以下、より好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度が50℃より高いと、アクリル系ブロック共重合体 (a) のゴム弾性が低下する傾向にある。

【0083】

前記重合体 (アクリル系重合体ブロック (B)) のガラス転移温度 (T_g) の設定は、前記の Fox 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。ここで、ガラス転移温度とは、各重合単量体のガラス転移温度として Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いて、Fox 式にしたがって計算したものとする。

【0084】

<酸無水物基 (C)>

酸無水物基 (C) はアミノ基、水酸基などを有する化合物との反応性を有することから、重合体を変性する場合の反応点として、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーとブレンドする場合の相溶性改良部位として、ソフトセグメントにさらなるゴム弾性を付与する際の架橋点として用いることができるなどの特徴を有する。また、酸無水物基はガラス転移温度 (T_g) が高いことから、ハードセグメントに導入した場合には、アクリル系ブロック共重合体 (a) の耐熱性を向上させる効果を有する。酸無水物基を有する重合体のガラス転移温度は、たとえば、ポリメタアクリル酸無水物が159℃と高く、これらを構成する単位を導入することでアクリル系ブロック共重合体の耐熱性を向上することができる。

る。

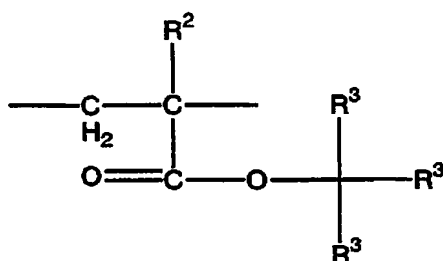
【0085】

前記酸無水物基 (C) の導入方法としては、酸無水物基の前駆体となる形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののちに環化させることが好ましい。特に限定されないが、

一般式 (2) :

【0086】

【化7】



【0087】

(式中、 R^2 は水素またはメチル基を表す。 R^3 は水素、メチル基、またはフェニル基を表し、少なくともひとつのメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる単位を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体 (d) を、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練して環化導入することが好ましい。

【0088】

アクリル系ブロック共重合体 (d) への一般式 (2) で表させる単位の導入は、一般式 (2) に由来するアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル単量体を共重合することによって行なうことができる。

【0089】

一般式 (2) で表させる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、酸無水物基を生成する (たとえば、畑田 (Hatada) ら、J. M. S. - PURE APPL. CHEM., A30 (9 & 10), PP. 645-667 (1993) 参照)。これらによると、一般的に、エステルユニットが嵩高く、 β -水素を有する重合体は、高温下でエステルユニットが分解し、それに引き続

き、環化が起こり酸無水物基が生成する。これらの方法を利用することで、アクリル系ブロック共重合体 (a) 中に、容易に酸無水物基が重合体中に導入することができる。特に限定されないが、具体的にはこのような単量体として、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、アクリル酸 α -メチルベンジル、メタアクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、メタアクリル酸 α -メチルベンジルなどがあげられる。このなかでも、入手性や重合容易性、酸無水物基生成容易性などの点からアクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸 *t*-ブチルが好ましい。

【0090】

前記酸無水物基の形成は共重合体 (d) を高温下で加熱することが好ましく、特に限定されないが、180～300℃で加熱することが好ましい。180℃より低いと酸無水物基の生成が不十分となる傾向があり、300℃より高くなると、重合体 (d) 自体が分解する傾向がある。

【0091】

<カルボキシ基 (D)>

カルボキシ基 (D) は強い凝集力をもち、カルボキシ基を有する単量体はガラス転移温度 (T_g) が高く、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性を向上させる効果を有する。ヒドロキシ基などの官能基も水素結合能を有するが、上記の官能基を有する単量体に比較すると T_g も低く、耐熱性を向上させる効果は小さい。よって、アクリル系ブロック共重合体の耐熱性や凝集力のさらなる向上の点から、カルボキシ基 (D) を含んでもよい。

【0092】

カルボキシ基 (D) の導入方法については、特に限定されないが導入容易性の点などでアクリル系ブロック共重合体 (a) への酸無水物基 (C) の導入の過程で生成させることが好ましい。

【0093】

以下に、その方法について説明する。

【0094】

アクリル系ブロック共重合体 (a) への酸無水物基 (C) の導入の過程で生成させる方法では、一般式 (2) で表わされる単位を有するアクリル系ブロック共重合体 (d) を 180~300℃ で加熱することによって酸無水物基 (C) を導入するが、加熱温度や時間、一般式 (2) で表わされる単位の含有量を調節することにより、カルボキシル基 (D) を導入することができる。一般式 (2) で表わされる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、酸無水物基を生成するが (たとえば、畑田 (Hatada) ら、J. M. S. - PURE APPL. CHEM., A30 (9 & 10), PP. 645-667 (1993) 参照)、一般的に、高温下でエステルユニットが分解してカルボキシル基を生成し、それに引き続き、環化が起こり酸無水物基が生成する環化経路を一部有する。これを利用して、一般式 (2) で表わされる単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することでカルボキシル基 (D) を導入することができる。高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、50重量%を超えるとカルボキシル基 (D) の導入操作が煩雑になる傾向がある。

【0095】

カルボキシル基を有する重合体のガラス転移温度は、たとえば、ポリメタアクリル酸が 228℃ と高く、これらを構成する単量体を導入することでアクリル系ブロック共重合体の耐熱性を向上できる。

【0096】

<アクリル系ブロック共重合体 (d) の製法>

前記アクリル系ブロック共重合体 (d) を製造する方法としては、とくに限定されないが、高分子開始剤を用いた制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられる。なかでも、リビングラジカル重合が、アクリル系ブロック共重合体の分子量および構造の制御の点から好ましい。

【0097】

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性をもち続ける重合のことを指すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたも

のが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。ここでの定義も後者である。リビングラジカル重合は、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

【0098】

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体（ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかはとくに制約はないが、制御の容易さの点などから原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0099】

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される（たとえば、マティジャスツェウスキー（Matyjaszewski）ら、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁、または、澤本（Sawamoto）ら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、1721頁参照）。

【0100】

これらの方法によると、一般的に、非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ ）重合体が得られ、分子量を単量体と開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0101】

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物

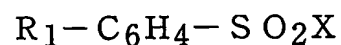
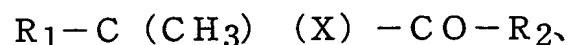
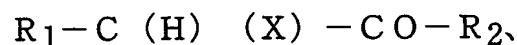
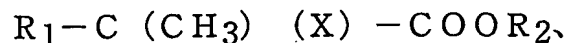
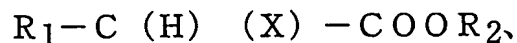
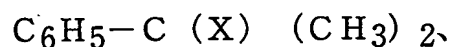
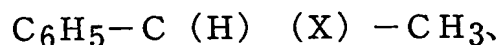
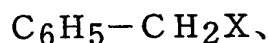
またはハロゲン化スルホニル化合物としては、1官能性、2官能性、または、多官能性の化合物が使用できる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合は、開始剤の入手のしやすさの点から1官能性化合物が好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から2官能性化合物を使用するのが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用するのが好ましい。

【0102】

また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。高分子開始剤とは、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合した重合体からなる化合物である。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することが可能であるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体得られるという特徴がある。

【0103】

1官能性化合物としては、たとえば、



で示される化合物などがあげられる。

【0104】

式中、 C_6H_5 はフェニル基、 C_6H_4 はフェニレン基（オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい）を表わす。 R^1 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数7～20のアラルキル

基を表わす。Xは、塩素、臭素またはヨウ素を表わす。R²は炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

【0105】

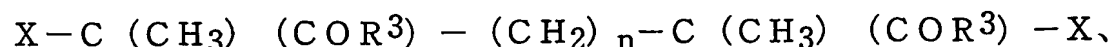
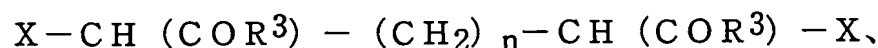
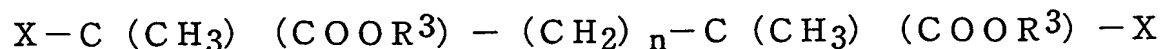
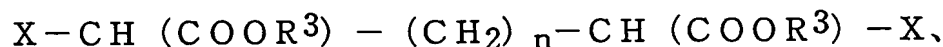
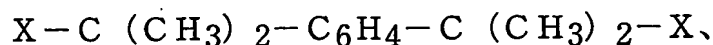
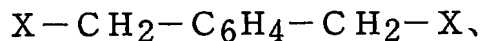
R¹として、炭素数1～20のアルキル基（脂環式炭化水素基を含む）の具体例としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基などがあげられる。炭素数6～20のアリール基の具体例としては、たとえば、フェニル基、トリイル基、ナフチル基などがあげられる。炭素数7～20のアラルキル基の具体例としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

【0106】

1官能性化合物の具体例としては、たとえば、臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチルなどがあげられる。これらのうちでは、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチルが、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から好ましい。

【0107】

2官能性化合物としては、たとえば、



$X-C(CH_3)_2-CO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-X$ 、
 $X-CH_2-COO-(CH_2)_n-OCO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-COO-(CH_2)_n-OCO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-COO-(CH_2)_n-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH_2-CO-CO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-CO-CO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-CO-CO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH_2-COO-C_6H_4-OCO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-COO-C_6H_4-OCO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-COO-C_6H_4-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-SO_2-C_6H_4-SO_2-X$

で示される化合物などがあげられる。

【0108】

式中、 R^3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または、炭素数7～20アラルキル基を表わす。 n は0～20の整数を表わす。 C_6H_5 、 C_6H_4 、 X は、前記と同様である。

【0109】

R^3 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例は、 R^1 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例と同じであるため、説明は省略する。

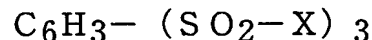
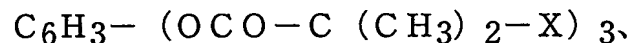
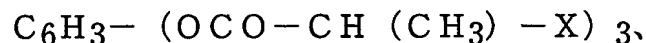
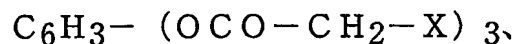
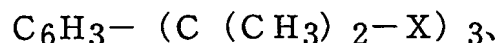
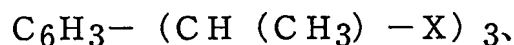
【0110】

2官能性化合物の具体例としては、たとえば、ビス(プロモメチル)ベンゼン、ビス(1-プロモエチル)ベンゼン、ビス(1-プロモイソプロピル)ベンゼン、2,3-ジプロモコハク酸ジメチル、2,3-ジプロモコハク酸ジエチル、2,3-ジプロモコハク酸ジブチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジメチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジエチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジブチル、2,5-ジプロモアジピン酸ジメチル、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2

、5-ジブロモアジピン酸ジブチル、2、6-ジブロモピメリン酸ジメチル、2、6-ジブロモピメリン酸ジエチル、2、6-ジブロモピメリン酸ジブチル、2、7-ジブロモスベリン酸ジメチル、2、7-ジブロモスベリン酸ジエチル、2、7-ジブロモスベリン酸ジブチルなどがあげられる。これらのうちでは、ビス(プロモメチル)ベンゼン、2、5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2、6-ジブロモピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

【0111】

多官能性化合物としては、たとえば、



で示される化合物などがあげられる。

【0112】

式中、 C_6H_3 は三価のフェニル基(3つの結合手の位置は1位～6位のいずれにある組み合わせでもよい)、Xは前記と同じである。

【0113】

多官能性化合物の具体例としては、たとえば、トリス(プロモメチル)ベンゼン、トリス(1-プロモエチル)ベンゼン、トリス(1-プロモイソプロピル)ベンゼンなどがあげられる。これらのうちでは、トリス(プロモメチル)ベンゼンが、原料の入手性の点から好ましい。

【0114】

なお、重合を開始する基以外に、官能基をもつ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端または分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体を得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、ア

ミド基、シリル基などがあげられる。

【0115】

前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲン基（ハロゲン原子）が結合している炭素がカルボニル基またはフェニル基などと結合しており、炭素－ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするアクリル系ブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体とのモル比から決定すればよい。すなわち、開始剤 1 分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、アクリル系ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

【0116】

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、とくに限定はないが、好ましいものとして、1 価および 0 価の銅、2 価のルテニウム、2 価の鉄、ならびに、2 価のニッケルの錯体があげられる。

【0117】

これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1 価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。1 価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、その誘導体（たとえば 4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ(5-ノリル)-2, 2'-ビピリジルなど）などの 2, 2'-ビピリジル系化合物；1, 10-フェナントロリン、その誘導体（たとえば 4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど）などの 1, 10-フェナントロリン系化合物；テトラメチルジエチレントリアミン（TMEDA）、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル（2-アミノエチル）アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。

【0118】

また、2 価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる

場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好ましい。

【0119】

使用する触媒、配位子および活性化剤は、とくに限定されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。たとえば、アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機臭化物または臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであることが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。また、メタアクリル酸エステルなどのメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物または塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエンなどとの混合溶媒であることが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。

【0120】

使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。たとえば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤/単量体の比を小さくしなければならないが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。

【0121】

前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒中で（塊状重合）、または、各種の溶媒中に行なうことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中に行なう重合において、重合を途中で停止させることもできる。

【0122】

前記溶媒としては、たとえば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒などを用いることができる。

【0123】

炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどをあげることができる。エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどをあげることができる。ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルムなどをあげることができる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどをあげることができる。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノールなどをあげることができる。ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどをあげることができる。エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどをあげることができる。カーボネート系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどをあげることができる。

【0124】

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0125】

溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中に行なう重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。

【0126】

前記重合は、室温～200℃の範囲、好ましくは50～150℃の範囲で行なうことができる。

【0127】

前記重合により、アクリル系ブロック共重合体を製造するには、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法はいずれによってもよく、目的に応じて使い分ければよい。製造工程の簡便性の点からは単量体の逐次添加による方法が好ましく、前のブロックの単量体が残存して次のブロックに共重合してしまうことを避けたい場合にはあらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法が好ましい。

【0128】

以下に、単量体の逐次添加による場合、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する場合について詳細に説明するが、本発明のアクリル系ブロック共重合体の製造方法を限定するものではない。

【0129】

単量体の逐次添加による場合、先に重合させるべく仕込んだ単量体の転化率が80～95%の時点で、つぎに重合させたい単量体を仕込むことが望ましい。転化率が95%をこえるまで（たとえば96～100%まで）重合を進行させた場合には、高分子鎖の成長反応が確率的におさえられる。また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動などの副反応が起こりやすくなる傾向がある。転化率が80%未満の時点（たとえば79%以下の時点）でつぎに重合させたい単量体を仕込んだ場合には、先に重合させるために仕込んだ単量体がつぎに重合させたい単量体と混合して共重合してしまうことが問題となる場合がある。

【0130】

また、この場合、単量体の添加の順序として、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x1）と、まずメタアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにアクリル系単量体を仕

込んで重合させる方法 (y 1) とが考えられるが、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法 (x 1) が、重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

【0131】

あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法として、たとえば、1つ目のブロックの重合の所望の時点で、リビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、1つ目のブロックの単量体を減圧留去などしたのち、2つ目のブロックの単量体を添加する方法があげられる。3つ目以降のブロックを重合させたい場合にも、2つ目のブロックの場合と同様に操作すればよい。この方法では、2つ目以降のブロックの重合時に、残存した前のブロックの単量体が共重合してしまうことを避けることができる。

【0132】

また、この場合、ブロックの重合の順序として、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法 (x 2) と、まずメタアクリル系ブロックを重合させたのちにアクリル系ブロックを重合させる方法 (y 2) とが考えられるが、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法 (x 2) が重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

【0133】

ここで、アクリル系単量体、メタアクリル系単量体などの転化率の求め方について説明する。転化率を求めるのには、ガスクロマトグラフ (GC) 法、重量法などが適用可能である。GC法は、重合系の反応液を反応開始前および反応途中で随時サンプリングしてGC測定し、単量体と重合系内にあらかじめ添加された内部標準物質との存在比から、単量体の消費率を求める方法である。この方法の利点は、複数の単量体が系内に存在している場合でも、それぞれの転化率を独立して求めることができることである。重量法は、重合系の反応液をサンプリングして、その乾燥前の重量と乾燥後の重量から固形分濃度を求め、単量体の全体し

での転化率を求める方法である。この方法の利点は、簡単に転化率を求めることができることである。これらの方法のうち、複数の単量体が系内に存在する場合、たとえば、メタアクリル系単量体の共重合成分としてアクリル系単量体が含まれている場合などには、GC法が好ましい。

【0134】

重合によって得られた反応液は、重合体と金属錯体の混合物を含んでおり、カルボン酸基、もしくは、スルホン酸基を含有する有機酸を添加して金属錯体と金属塩を生成させ、生成した金属錯体を濾過などにより、固形分を除去し、引き続き、塩基性活性アルミナ、塩基性吸着剤、固体無機酸、陰イオン交換樹脂、セルロース陰イオン交換体吸着処理により溶液中に残存する酸などの不純物を除去することで、アクリル系ブロック共重合体樹脂溶液を得ることができる。

【0135】

このようにして得られた重合体溶液は、引き続き、蒸発操作により重合溶媒及び未反応モノマーを除去して、アクリル系ブロック共重合体を単離する。蒸発方式としては薄膜蒸発方式、フラッシュ蒸発方式、押出しスクリュウを備えた横形蒸発方式などを用いることができる。アクリル系ブロック共重合体は粘着性を有するため、上記蒸発方式の中でも押出しスクリュウを備えた横形蒸発方式単独、あるいは他の蒸発方式と組み合わせることにより効率的な蒸発が可能である。

【0136】

<アクリル系ブロック共重合体(a)の製法>

アクリル系ブロック共重合体(a)はアクリル系ブロック共重合体(d)を高温下180～300℃で加熱する方法が好ましく用いられる。その際、(d)を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、重合体溶液から溶剤を蒸発、除去しながら加熱してもよく、(d)を直接、加熱溶融してもよいが、酸無水物基への反応性や、製造の簡便さなどの点で、(d)を直接、加熱溶融することが好ましい。さらには、(d)を溶融混練することがより好ましい。

【0137】

前記(d)を重合体溶液の状態で加熱する方法としては、耐圧性の反応容器で行なうことができる。また、前記(d)を重合体溶液から溶剤を蒸発、除去しな

がら加熱する方法としては、押し出しスクリューを備えた横型蒸発方式などを用いることができる。

【0138】

前記(d)を直接、加熱溶融する方法としては、プレス機や射出成型機などを用いることができる。

【0139】

前記(d)を溶融混練する方法としては加熱と混練とを同時に行ない得る種々の装置中に行なうことが可能であって、たとえば通常のゴムの加工に用いられるバンバリー、ニーダー、単軸または多軸の押出機などがあげられる。特に限定されないが、酸無水物基への反応性や、製造の簡便さなどの点で、押し出し機が好適に用いられる。前記(d)を溶融混練する際、溶融混練時間(押出し機を用いた場合は押出し機中での滞留時間)は、溶融混練する温度、スクリュー構成、L/D(スクリュー有効長さLとスクリュー径Dの比)、スクリュー回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0140】

<カルボン酸への変換方法>

カルボキシル基(D)をアクリル系ブロック共重合体(a)への酸無水物基(C)の導入の過程で生成させる方法としては、特に限定されないが、酸無水物基の導入方法と同様に、(d)を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、(d)を直接、加熱、溶融してもよい。製造の簡便さなどの点で(d)を溶融混練することがより好ましい。前記(d)を溶融混練する際、溶融混練時間(押出し機を用いた場合は押出し機中での滞留時間)は、溶融混練する温度、スクリュー構成、L/D(スクリュー有効長さLとスクリュー径Dの比)、スクリュー回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0141】

<アクリル系ブロック共重合体(e)>

アクリル系ブロック共重合体(a)にさらなる耐熱性が必要とされる場合、カルボキシル基(E)を導入することができる。カルボキシル基を有する重合体のガラス転移温度は、たとえば、ポリメタアクリル酸が228℃と高く、これらを

構成する単量体の導入量を高くすることでアクリル系ブロック共重合体の耐熱性をより向上できる。カルボキシル基（E）の導入方法としては、アクリル系ブロック共重合体（a）の酸無水物基を加水分解することにより導入することが、コスト面や製造の簡便性の点で好ましい。

【0142】

この理由として、アクリル系ブロック共重合体（a）への酸無水物基（C）の導入の過程でカルボキシル基（D）を生成させる方法では、カルボキシル基（D）は隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、50重量%を超えるとカルボキシル基（D）の導入操作が煩雑になる傾向がある。一方、カルボキシル基を有する単量体を重合条件下で直接重合して導入する場合には、カルボキシル基を有する単量体が重合時に触媒を失活させてしまう場合がある。特開2001-234147公報、特開平10-298248号公報などには、カルボキシル基を適当な保護基で保護した形、または、カルボキシル基の前駆体となる官能基の形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののち、選択的な分解を行なうことにより、カルボキシル基を導入する方法が記載されているが、コスト面で問題があったり、製造が煩雑になるなどの傾向がある。

【0143】

<カルボキシル基（E）>

前記カルボキシル基（E）は、酸無水物基（C）を加水分解して生成したものを意味するが、酸無水物基（C）の導入の過程で生成したカルボキシル基（D）と区別できる必要はなく、カルボキシル基（D）と（E）との合計にて、アクリル系ブロック共重合体（a）を構成する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体を50重量%以上導入することができる。カルボキシル基の含有量はアクリル系ブロック共重合体（a）に必要とされる物性などに応じて適宜設定すればよい。

【0144】

<アクリル系ブロック共重合体（e）の製造方法>

アクリル系ブロック共重合体（e）はアクリル系ブロック共重合体（a）の酸無水物基（C）を加水分解して開環することにより好適に製造できる。加水分解

してカルボキシル基(E)を導入する方法は特に限定されず、アクリル系ブロック共重合体(a)を水と共に加圧下にて加熱してもよく、アクリル系ブロック共重合体(a)を水と共に熔融混練してもよい。製造の簡便性から(a)を水とともに熔融混練することが好ましい。

【0145】

前記アクリル系ブロック共重合体(a)を水と共に加圧下にて加熱する方法としては、耐圧性の反応容器で行なうことができる。また、前記アクリル系ブロック共重合体(a)を水と共に熔融混練する方法としては、加熱と混練とを同時に行ない得る種々の装置中に行なうことが可能であって、たとえば通常のゴムの加工に用いられるバンバリー、ニーダー、単軸または多軸の押出機などがあげられる。カルボキシル基への反応性や、製造の簡便さなどの点で、押し出し機が好適に用いられ、密閉式の押し出し機がより好適に用いられる。前記アクリル系ブロック共重合体(a)を熔融混練する際、熔融混練時間(押し出し機を用いた場合は押し出し機中での滞留時間)は、熔融混練する温度、スクリュー構成、L/D(スクリュー有効長さLとスクリュー径Dの比)、スクリュー回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0146】

<熱可塑性樹脂組成物>

本発明のアクリル系ブロック共重合体(a)は熱可塑性樹脂(b)および/または熱可塑性エラストマー(c)と組み合わせた組成物として使用することができる。

【0147】

アクリル系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)および/または熱可塑性エラストマー(c)を含有させる方法は、まずアクリル系ブロック共重合体(a)に熱可塑性樹脂(b)または熱可塑性エラストマー(c)を加えアクリル系ブロック共重合体(a)の機械特性、硬度などの物性を改善する方法、また他方として熱可塑性樹脂(b)または熱可塑性エラストマー(c)にアクリル系ブロック共重合体(a)を軟質化剤として添加し、熱可塑性樹脂(b)または熱可塑性エラストマー(c)の機械強度は維持しつつ、硬度を改善させる方法、また

2種以上の熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) にアクリル系ブロック共重合体 (a) を相溶化剤として添加して、機械特性を改善する方法などとして利用することができる。アクリル系ブロック共重合体 (a) と熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) の混合割合は必要に応じて適宜決定すればよく、特に制限されないが、アクリル系ブロック共重合体 (a) 0.5～90重量%および、熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) 99.5～100重量%からなることが好ましい。

【0148】

アクリル系ブロック共重合体 (a) に熱可塑性樹脂 (b) または熱可塑性エラストマー (c) を加えアクリル系ブロック共重合体 (a) の機械特性、硬度等の物性を改善する場合、アクリル系ブロック共重合体 (a) は90～50重量%、熱可塑性樹脂 (b) または熱可塑性エラストマー (c) は10～50重量%が好ましい。

【0149】

また、熱可塑性樹脂 (b) または熱可塑性エラストマー (c) にアクリル系ブロック共重合体 (a) を軟質化剤として添加し、熱可塑性樹脂 (b) または熱可塑性エラストマー (c) の機械強度は維持しつつ、硬度を改善させる場合は、アクリル系ブロック共重合体 (a) は0.5～50重量%、熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) は99.5～50重量%が好ましい。

【0150】

2種以上の熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) にアクリル系ブロック共重合体 (a) を相溶化剤として添加し、機械特性を改善する場合、アクリル系ブロック共重合体 (a) は0.5～20重量%、熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) は80～99.5重量%が好ましい。

【0151】

アクリル系ブロック共重合体 (a) が0.5重量%より少ないと、熱可塑性樹脂 (b) および／または熱可塑性エラストマー (c) の機械特性、硬度等の物性の改善や相溶性改善が不十分になる傾向があり、熱可塑性樹脂 (b) および／ま

たは熱可塑性エラストマー (c) が 10 重量%より少ないと、アクリル系ブロック共重合体の機械特性、硬度等の物性改善が不十分になる傾向がある。

【0152】

<熱可塑性樹脂 (b)>

本発明で使用する熱可塑性樹脂 (b) としては、特に限定されず、たとえば、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、スチレンーメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、およびポリアミドイミド樹脂などがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。特に限定されないが、アクリル系ブロック共重合体 (a) と相溶性のよいものが好適に用いられ、酸無水物基を反応しうる官能基を有するものがより好適に用いられる。酸無水物基と反応しうる官能基としては、アミノ基、水酸基なのが例示され、これらを有する熱可塑性樹脂として、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などをあげることができる。これ以外にも、酸無水物基と反応する官能基を含有する熱可塑性樹脂なども好適に使用することができる。また、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、メチルメタクリレートスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂を用いた場合は、アクリル系ブロック共重合体 (a) と相溶性がよいことから、機械強度は維持しつつ硬度を改善したり、前記樹脂とポリエステル樹脂やポリアミド樹脂との相溶化剤として有効に作用するという効果を有する。

【0153】

<熱可塑性エラストマー (c)>

本発明で使用する熱可塑性エラストマー (c) としては、特に限定されず、たとえば、スチレンエラストマーやオレフィンエラストマー、ウレタンエラストマー、塩化ビニルエラストマー、エステルエラストマー、アミドエラストマー、

アクリルエラストマーなどの熱可塑性エラストマーを用いることができる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。なかでも耐油性、耐熱性、相溶性の点でアクリルエラストマーが、耐油性、耐熱性、酸無水物基と反応する官能基を有する点で、エステルエラストマー、アミドエラストマーが好ましい。これ以外にも、酸無水物基と反応する官能基を含有する熱可塑性エラストマーなども好適に使用することができる。スチレンエラストマー、オレフィンエラストマー、ウレタンエラストマー、塩ビエラストマーを用いた場合は、ゴム弾性や柔軟性などのエラストマー性を維持したまま、耐油、耐熱性、耐候性、耐傷つき性を付与できるなどの効果を有する。

【0154】

<熱可塑性エラストマー組成物の製造方法>

本発明のアクリル系ブロック共重合体(a)および、アクリル系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)および／または熱可塑性エラストマー(c)と組み合わせた組成物を加工あるいは、製造する方法としては、特に限定されず、バンバリーミキサー、ロールミル、ニーダー、単軸または多軸の押出機などの公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法などの既存の方法を用いることができる。混練時の温度は、使用するアクリル系ブロック共重合体(a)、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー(c)の熔融温度などに応じて調整するのがよく、たとえば、130～300℃で熔融混練することにより製造できる。

【0155】

前記アクリル系ブロック共重合体(a)および、アクリル系ブロック共重合体(a)と熱可塑性樹脂(b)および／または熱可塑性エラストマー(c)と組み合わせた組成物は、必要に応じて他の重合体、安定剤、柔軟性付与剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを添加してもよい。これらの添加剤は、必要とされる物性や、使用される用途などに応じて、適宜最適なものを選択すればよい。

【0156】

前記の他の重合体としては、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、ブタジエ

ンゴム (BR)、イソプレングム (IR)、エチレンープロピレン共重合ゴム (EPM)、エチレンープロピレンージエン共重合ゴム (EPDM)、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム (NBR)、クロロプレングム、ブチルゴム (IIR)、ウレタンゴム、シリコーンゴム、多硫化ゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレンープロピレンゴム、四フッ化エチレンープロピレンーフッ化ビニリデンゴム、アクリルゴム (ACM)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリンゴム (CO)、エチレンーアクリルゴム、ノルボルネンゴムなどがあげられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0157】

上記の安定剤としては、トリフェニルホスファイト、ヒンダードフェノール、ジブチル錫マレエートなどの化合物があげられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0158】

上記の柔軟性付与剤としては、たとえば熱可塑性樹脂やゴムに通常配合される可塑剤；プロセスオイルなどの軟化剤；オリゴマー；動物油、植物油などの油分；灯油、軽油、重油、ナフサなどの石油留分などの化合物があげられるが、これらに限定されない。軟化剤としては、プロセスオイルがあげられ、より具体的には、パラフィンオイル；ナフテン系プロセスオイル；芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどがあげられる。可塑剤としては、たとえば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジー n-ブチル、フタル酸ジー (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジー n-オクタチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクタチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体；ジー (2-エチルヘキシル) テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジー n-ヘキシル、アジピン酸ジー (2-エチルヘキシル)、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコールなどのアジピン酸誘導体；アゼライン酸

ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸誘導体；セバシン酸ジブチルなどのセバシン酸誘導体；ドデカン-2-酸誘導体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸誘導体；フマル酸ジブチルなどのフマル酸誘導体；p-オキシ安息香酸2-エチルヘキシルなどのp-オキシ安息香酸誘導体；トリメリト酸トリス-2-エチルヘキシルなどのトリメリト酸誘導体；ピロメリト酸誘導体；クエン酸アセチルトリブチルなどのクエン酸誘導体；イタコン酸誘導体；オレイン酸誘導体；リシノール酸誘導体；ステアリン酸誘導体；その他脂肪酸誘導体；スルホン酸誘導体；リン酸誘導体；グルタル酸誘導体；アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの二塩基酸とグリコールおよび一価アルコールなどとのポリマーであるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィンなどのパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート誘導体、N-ブチルベンゼンスルホンアミドなどのベンゼンスルホン酸誘導体などがあげられる。本発明において可塑剤はこれらに限定されるいことがなく、種々の可塑剤を用いることができ、ゴム用または熱可塑性樹脂用可塑剤として広く市販されているものも用いることができる。市販されている可塑剤としては、チオコールTP（モートン社製）、アデカサイザーO-130P、C-79、UL-100、P-200、RS-735（旭電化（株）製）、サンソサイザーN-400（新日本理化（株））、BM-4（大八化学工業（株））、EHPB（上野製薬（株））などがあげられる。植物油としては、たとえばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油などがあげられる。

【0159】

上記において、アクリル系ブロック共重合体（a）や熱可塑性樹脂（b）、熱可塑性エラストマー（c）との親和性に優れたものを用いるのが好ましい。特に限定されないが、このなかでも低揮発性で加熱減量の少ない可塑剤であるアジピン酸誘導体、フタル酸誘導体、グルタル酸誘導体、トリメリト酸誘導体、ピロメリト酸誘導体、ポリエステル系可塑剤、グリセリン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤などが好適に使用される

。以上の柔軟性付与剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0160】

上記の滑剤としては、つぎの化合物があげられるが、それらに限定されない：ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0161】

上記の難燃剤としては、つぎの化合物があげられるが、それらに限定されない：トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなど。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0162】

上記の顔料としては、つぎの化合物があげられるが、それらに限定されない：酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0163】

上記の充填剤としては、つぎの化合物があげられるが、それらに限定されない：カーボンブラック、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウイスカー、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属粉末などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

【0164】

<自動車、電気・電子用部品>

本発明で得られるアクリル系ブロック共重合体（a）および、アクリル系ブロック共重合体（a）と熱可塑性樹脂（b）および／または熱可塑性エラストマー（c）と組み合わせた組成物は、アクリル系ブロック共重合体が本来有する特性を維持しながら、耐油、耐熱、機械特性などが改善されていることから、自動車、電気・電子部品としてより好適に用いることができる。具体的には、その種類はオイルシール、往復動用オイルシールなどの各種オイルシール、グランドパッキン、リップパッキン、スクイーズパッキンなどの各種パッキン、等速ジョイン

ト用ブーツ、ストラットブーツ、ラック&オピニオン用ブーツ、ブレーキプースター用ブーツ、ステアリングボールジョイント用ブーツなどの各種ブーツ、サスペンション用ダストカバー、サスペンション・タイロッド用ダストカバー、スタビライザ・ダイロッド用ダストカバーなどの各種ダストカバー、樹脂インテークマニホールドガasket、スロットルボディ用ガasket、パワーステアリングベーンポンプ用ガasket、ヘッドカバー用ガasket、給湯機自給式ポンプ用ガasket、フィルタガasket、配管継手（ABS&HBB）用ガasket、HDD用トップカバーガasket、HDD用コネクタガasket、また金属と合わせたシリンダヘッドガasket、カークーラーコンプレッサーガasket、エンジン周りガasket、ATセパレートプレート、汎用ガasket（工業用マシン、釘打ち機など）などの各種ガasket、ニードルバルブ、プランジャーバルブ、水・ガス用バルブ、ブレーキ用バルブ、飲用バルブ、アルミ電解コンデンサ用安全バルブなどの各種バルブ、真空倍力装置用や水・ガス用のダイヤフラム、シールワッシャー、ボアプラグ、高精度ストッパなどの緩衝性能を主とした各種ストッパ、プラグチューブシール、インジェクションパイプシール、オイルレシーバ、ブレーキドラムシール、遮光シール、プラグシール、コネクタシール、キーレスエントリーカバーなどの精密シールゴムなどがある。

【0165】

前記製品の成形には、前記重合体または、重合体組成物を、押出し成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、射出成形、パウダースラッシュ成形、インジェクションブローなどの任意の成形加工法によって成形加工することができる。

前記、アクリル系ブロック共重合体（a）および、アクリル系ブロック共重合体（a）と熱可塑性樹脂（b）および／または熱可塑性エラストマー（c）と組み合わせた組成物は、自動車、電気・電子部品以外にも、包装材料、建築、土木材料、雑貨品などの分野でホース、シート、フィルム材料、制振剤、粘着剤のベースポリマー、樹脂改質剤などとして広く好適に用いることもできる。

【0166】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0167】

なお、実施例におけるBA、EA、MEA、MMA、TBMA、TBAは、それぞれ、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メチル、メタアクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチルを表わす。

【0168】

<試験方法>

(分子量)

本実施例に示す分子量は以下に示すGPC分析装置で測定し、クロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行ない、ポリスチレン換算の分子量を求めた。GPC測定はGPC分析装置（システム：ワッカー（Waters）社製のGPCシステム、カラム：昭和電工（株）製のShodex K-804（ポリスチレンゲル））で測定した。クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0169】

(酸無水物基変換分析)

アクリル系ブロック共重合体の酸無水物基変換反応の確認は、赤外スペクトル（（株）島津製作所製、FTIR-8100）、および核磁気共鳴（BRUKER社製AM400）を用いて行なった。

【0170】

核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は、酸無水物型構造のブロック体共に、重クロロホルムを測定溶剤として分析を行なった。

【0171】

(酸変換分析)

アクリル系ブロック共重合体のカルボン酸分解反応の確認は、赤外スペクトル（（株）島津製作所製、FTIR-8100）、および核磁気共鳴（BRUKER

R社製AM400)を用いて行なった。

【0172】

核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は重クロロホルム、カルボン酸含有型ブロック体は重メタノールを測定溶剤として分析を行なった。

【0173】

(硬度)

JIS K6301に準拠し、23℃における硬度(JIS AもしくはJIS D)を測定した。

【0174】

(機械強度)

JIS K7113に記載の方法に準用して、(株)島津製作所製のオートグラフAG-10TB形を用いて測定した。測定は $n=3$ にて行ない、試験片が破断したときの強度(MPa)と伸び(%)の値の平均値を採用した。試験片は2(1/3)号形の形状にて、厚さが約2mm厚のものをを用いた。試験は23℃にて500mm/分の試験速度で行なった。試験片は原則として、試験前に温度 23 ± 2 ℃、相対湿度 50 ± 5 %において48時間以上状態調節したものをを用いた。

【0175】

(圧縮永久歪み)

JIS K6301に準拠し、円柱型成形体を圧縮率25%の条件で70℃あるいは100℃で22時間保持し、室温で30分放置したのち、成形体の厚みを測定し、歪みの残留度を計算する。すなわち圧縮永久歪み0%で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み100%で歪みが全く回復しないことに相当する。

【0176】

(耐油性)

ASTM D638に準拠し、組成物の成形体を150℃に保持したASTMオイルNo. 3中に72時間浸し、重量変化率(重量%)を求めた。

【0177】

(耐熱性)

流動開始温度を比較することにより行なった。流動開始温度は島津製作所製の高化式フローテスター CFT-500C 型を用いて 5℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重 60 Kgf/cm²のもとで、内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押出したときに、フローテスターの樹脂押出ピストンが明らかに降下し始める温度（本測定器においては Tfb と表示される）とした。

【0178】

(熱重量分析)

アクリル系ブロック共重合体の耐熱分解性は、(株)島津製作所 (SHIMADZU) 製の示差熱重量同時測定装置 (DTG-50) で測定した。測定は流量 50.0 ml/分の窒素気流下、加熱速度 10.0℃/分の条件でおこなった。5%重量損失温度は、100℃における重量を基準として求めた。

【0179】

(不溶分率 (重量%))

不溶分率 (重量%) は試料 1 g (Wu) を 100 メッシュ金網に包み、60℃ のトルエン中で 24 時間浸漬したのち、トルエン可溶分を分別し、残留固形分を 60℃ で真空乾燥し、乾燥後の残留固形分の重量 g (Wc) を測定して、試料 1 g (Wu) に対するの残留固形分 (Wc) の重量から求めた。不溶分率 (重量%) から、反応の進行を確認することができる。

【0180】

<アクリル系ブロック共重合体の製造>

製造例 1

(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=50/50 mol%, BA/(MMA-co-TBMA)=70/30 重量%) 型アクリル系ブロック共重合体 (以下 50TBA7 と記載する) の合成

50TBA7 を得るために以下の操作を行なった。5 L のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅 11.3 g (78.5 ミリモル) を量り取り、アセトニトリル (窒素バブリングしたもの) 180 mL を加えた。30

分間 70℃で加熱攪拌したのち、開始剤 2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル 5.65 g (15.7 ミリモル) および BA 900 ml (6.28 モル) を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン 1.64 ml (7.85 ミリモル) を加えて重合を開始した。

【0181】

重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 0.2 mL を抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析により BA の転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BA の転化率が 95% の時点で、TBMA 351 ml (2.16 モル)、MMA 232 ml (2.16 モル)、塩化銅 7.77 g (78.5 ミリモル)、ジエチレントリアミン 1.64 ml (7.85 ミリモル) およびトルエン（窒素バブリングしたもの）1148 ml を加えた。同様に、TBMA、MMA の転化率を決定した。TBMA の転化率が 70%、MMA の転化率が 62% の時点で、トルエン 1500 ml を加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0182】

反応溶液をトルエン 2.0 L で希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物 17.9 g を加えて室温で 3 時間攪拌した。ポリマー溶液に吸着剤キョーワード 500 SH（協和化学（株）製）を 12.0 g 加えて室温でさらに 3 時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のアクリル系ブロック共重合体 50 TBA7 を得た。

【0183】

得られたアクリル系ブロック共重合体 50 TBA7 の GPC 分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が 108240、分子量分布 M_w/M_n が 1.49 であった。

【0184】

製造例 2

(MMA-co-TBMA) - b - BA - b - (MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA = 80/20 mol%, BA / (MMA-co-TBMA) = 7

0/30重量%)型アクリル系ブロック共重合体(以下20TBA7と記載する)の合成

5Lのセパラブルフラスコを用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル5.65g(15.7ミリモル)、BA900ml(6.28モル)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%の時点でTBMA151.9ml(0.94モル)、MMA400.9ml(3.77モル)を添加した。TBMAの転化率が70%、MMAの転化率が64%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体20TBA7を得た。

【0185】

得られたアクリル系ブロック共重合体20TBA7のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が122858、分子量分布 M_w/M_n が1.46であった。

【0186】

製造例3

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA) ($MMA/TBMA=80/20$ mol%、 $(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=70/30$ 重量%)型アクリル系ブロック共重合体(以下20T3A7と記載する)の合成

5Lのセパラブルフラスコを用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル5.89g(16.4ミリモル)、BA362ml(2.52モル)、EA344ml(3.17モル)、MEA195ml(1.51モル)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が97%の時点でTBMA158ml(0.98モル)、MMA418ml(3.92モル)を添加した。TBMAの転化率が64%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体20T3A7を得た。

【0187】

得られたアクリル系ブロック共重合体20T3A7のGPC分析を行なったと

ころ、数平均分子量 M_n が111000、分子量分布 M_w/M_n が1.47であった。

【0188】

製造例4

(MMA-co-TBMA) - b - (BA-co-EA-co-MEA) - b - (MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=80/20mol%、(BA-co-EA-co-MEA) / (MMA-co-TBMA) =60/40重量%) 型アクリル系ブロック共重合体 (以下20T3A6と記載する) の合成

5Lのセパラブルフラスコを用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル5.31g (14.8ミリモル)、BA281ml (1.96モル)、EA267ml (2.47モル)、MEA151ml (1.18モル) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が97%の時点でTBMA193ml (1.20モル)、MMA509ml (4.78モル) を添加した。TBMAの転化率が64%、MMAの転化率が61%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系アクリル系ブロック共重合体20T3A6を得た。

【0189】

得られたアクリル系ブロック共重合体20T3A6のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が118927、分子量分布 M_w/M_n が1.49であった。

【0190】

製造例5

(MMA-co-TBMA) - b - (BA-co-EA-co-MEA) - b - (MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=50/50mol%、(BA-co-EA-co-MEA) / (MMA-co-TBMA) =60/40重量%) 型アクリル系ブロック共重合体 (以下50T3A6と記載する) の合成

5Lのセパラブルフラスコを用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル5.31g (14.8ミリモル)、BA281ml (1.96モル)、EA267ml (2.47モル)、MEA151ml (1.18モル) の仕込み比で重合を行

ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 435ml (2.70モル)、MMA 287ml (2.70モル)を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体50T3A6を得た。

【0191】

得られたアクリル系ブロック共重合体50T3A6のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が96778、分子量分布 M_w/M_n が1.46であった。

【0192】

製造例6

TBMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-TBMA ((BA-co-EA-co-MEA)/TBMA=60/40重量%)型アクリル系ブロック共重合体(以下100T3A6と記載する)の合成

5Lのセパラブルフラスコを用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル5.69g (15.8ミリモル)、BA 301ml (2.10モル)、EA 286ml (2.64モル)、MEA 162ml (1.26モル)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が96%、EAの転化率が96%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 636ml (3.94モル)を添加した。TBMAの転化率が77%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体100T3A6を得た。

【0193】

得られたアクリル系ブロック共重合体100T3A6のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が90416、分子量分布 M_w/M_n が1.43であった。

【0194】

製造例7

MMA-b-(BA-co-TBA)-b-MMA (BA/TBA=97.5/2.5mol%, (BA-co-TBA)/MMA=70/30重量%)型ア

リル系ブロック共重合体（以下 2.5STBA7 と記載する）の合成

5 L のセパラブルフラスコを用い、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 5.65 g (15.7 ミリモル)、BA 877 ml (6.12 モル)、TBA 22.9 ml (0.16 モル) の仕込み比で重合を行ない、BA の転化率が 95%、TBA の転化率が 95% の時点で MMA 369 ml (3.45 モル) を添加した。MMA の転化率が 65% の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例 1 と同様に製造し、目的とするアクリル系ブロック共重合体 2.5STBA7 を得た。

【0195】

得られたアクリル系ブロック共重合体 2.5STBA7 の GPC 分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が 116000、分子量分布 M_w/M_n が 1.52 であった。

【0196】

製造例 8

MMA-BA-MMA (BA/MMA = 70/30 重量%) 型アクリル系ブロック共重合体（以下 MBAM と略称する）の合成

MBAM を得るために以下の操作を行なった。

【0197】

5 l のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅 11.3 g (78.5 mmol) を量取り、アセトニトリル（モレキュラーシーブスで乾燥後窒素バブリングしたもの）180 mL を加えた。5 分間 70℃ で加熱攪拌したのち、再び室温に冷却し、開始剤 2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 5.7 g (15.7 mmol)、アクリル酸-n-ブチル 804.6 g (900.0 mmol) を加えた。80℃ で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン 1.6 ml (7.9 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 0.2 ml を抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりアクリル酸ブチルの転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。アクリル酸-n-ブチルの転化率が 95% の時点で、メタアクリル酸メチル 345.7 g (369.3 mmol)、塩化銅 7.8 g (78.5 mmol)、ジエチレントリアミン 1.6 ml (7.9 mmol)

モル)、トルエン(モレキュラーシーブスで乾燥後窒素バブリングしたもの) 1107.9 mlを加えた。同様にして、メタアクリル酸メチルの転化率を決定した。メタアクリル酸メチルの転化率が85%、アクリル-*n*-酸ブチルの転化率が98%の時点で、トルエン1500 mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。反応中常に重合溶液は緑色であった。

【0198】

反応溶液をトルエン4000 mLで希釈し、*p*-トルエンスルホン酸一水和物22.1 gを加えて室温で3時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いたのち、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード500 SHを9.7 g加えて室温でさらに3時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のMBAMを得た。

【0199】

得られたMBAMのGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が119200、分子量分布 M_w/M_n が1.51であった。またNMRによる組成分析を行なったところ、BA/MMA=72/28(重量%)であった。

【0200】

製造例9

MMA-*b*-(BA-co-EA-co-MEA)-*b*-MMA ((BA-co-EA-co-MEA)/MMA=70/30重量%)型アクリル系ブロック共重合体(以下M3AMと略称する)の合成

M3AMを得るために以下の操作を行なった。

【0201】

500 mLセパラブルフラスコを用い、臭化銅1.37 g(9.5ミリモル)、アセトニトリル(窒素バブリングしたもの)20 mL、開始剤2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69 g(1.9ミリモル)、40.2 ml(280ミリモル)、EA38.2 ml(352ミリモル)およびMEA21.6 ml(168ミリモル)を実施例1と同様の手順で加えたのち、配位子ジエチレントリアミン0.20 ml(1.0ミリモル)を加えて重合を開始した。

【0202】

BAの転化率が95%、EAの転化率が95%およびMEAの転化率が96%の時点で、MMA 42.8 ml (400ミリモル)、塩化銅1.82 g (18.5ミリモル)、ジエチレントリアミン0.20 ml (1.0ミリモル) およびトルエン(窒素バブリングしたもの) 128.5 mlを加え、BAの転化率が97%、EAの転化率が97%、MEAの転化率が98%、MMAの転化率が82%の時点で、トルエン150 mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0203】

反応溶液をトルエン400 mLで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物2.21 gを加えて室温で3時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いたのち、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード500 SHを0.97 g加えて室温でさらに3時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のM3AMを得た。

【0204】

得られたアクリル系ブロック共重合体のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 M_n が113000、分子量分布 M_w/M_n が1.49であった。組成分析を行なったところ、EA/BA/MEA/MMA=24/33/15/28(重量%)であった。

【0205】

実施例1

アクリル系ブロック共重合体50 TBA7の酸無水物化反応および特性評価

製造例1で得られたアクリル系ブロック共重合体50 TBA7、45 gとイルガノックス1010(チバガイギー(株)製) 0.09 gを240℃に設定したラボプラスミル(東洋精機(株)製)を用いて100 rpmで20分間熔融混練して、目的の酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体(得られたポリマーを以下50 ANBA7と記載する)を得た。t-ブチルエステル部位の酸無水物基への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)および ^{13}C -NMR(核磁気共鳴

スペクトル) により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には 1800 cm^{-1} あたりに酸無水物基に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認できた。 ^{13}C -NMRでは、変換後には t -ブチル基のメチン炭素由来の 82 ppm のシグナルと、メチル炭素由来の 28 ppm のシグナルが消失することから確認できた。また、得られた塊状のサンプルを、 240°C で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円筒状の圧縮永久歪み評価用の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状の成形体を得た。これらのシートにて耐油性、機械強度および耐熱性を測定した。

【0206】

酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体50ANBA7の熱重量分析をおこなったところ、5%重量損失温度が 357°C であった

【0207】

実施例2～7

酸無水物化反応および特性評価

製造例2～7で得られたアクリル系ブロック共重合体を、実施例1と同様の処方により酸無水物基含有ブアクリル系ブロック共重合体を合成した(以下、得られたアクリル系ブロック共重合体を、それぞれ製造例の順に20ANBA7、20AN3A7、100AN3A6、50AN3A6、20AN3A6と記載する。)。また、実施例1と同様の処方により、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円筒状の圧縮永久歪み評価用の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状の成形体を得た。これらのシートにて耐油性、機械強度および耐熱性を測定した。

【0208】

比較例1～2

製造例8、9で製造した重合体100重量部に対して、イルガノックス1010(チバガイギー(株)製)0.2重量部を配合し、 190°C に設定したラボブラストミル(東洋精機(株)製)を用いて 50 rpm で20分間熔融混練して、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度 190°C で熱プレス成形

し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円筒状の圧縮永久歪み評価用の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状の成形体を得た。これらのシートにて耐油性、機械強度および耐熱性を測定した。比較例 1 で得た酸無水物基を有さないこのアクリル系ブロック共重合体 MBAM の熱重量分析を測定したところ、5 % 重量損失温度は 280 °C であった。

【0209】

比較例 3

オレフィン系エラストマーであるサントプレーン 211-55 (エーイーエス・ジャパン (株) 製) をスクリュウ回転数 100 rpm にて 170 °C に設定したラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて溶融混練してサンプルを得た。得られたサンプルを設定温度 170 °C で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪み測定した。また、同様に設定温度 170 °C で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状の成形体を得た。これらのシートにて耐油性、機械強度および耐熱性を測定した。オレフィン系エラストマーでは圧縮永久歪みが良好であるものの、耐油性のレベルが不十分であることがわかる。

【0210】

比較例 4

エステル系エラストマーであるペルプレン P30B (東洋紡績 (株) 製) をスクリュウ回転数 50 rpm にて 190 °C に設定したラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて溶融混練してサンプルを得た。得られたサンプルを設定温度 190 °C で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定した。また、同様に設定温度 190 °C で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状の成形体を得た。これらのシートにて耐油性、機械強度および耐熱性を測定した。ポリエステル系エラストマーでは、良好な機械特性は示すものの、低硬度のグレードのものでも柔軟性が不十分である上に、耐油性、圧縮永久歪みも不十分であることがわかる。

【0211】

【表 1】

表 1

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4
重合体	50ANBA7	20ANBA7	20AN3A7	100AN3A6	50AN3A6	20AN3A6		MBAM	M3AM	211-55	P-30B
硬度 J I S - A	9	14	36	23	—	45		22	38	53	79
破断強度 (MPa)	6.5	6.4	6.9	5.5	8.7	11.2		8.6	6.6	4.5	25
破断伸び (%)	369	354	531	372	320	295		339	621	438	1426
耐熱性 (°C)	126	—	125	148	157.4	—		119	111	154.3	144.5
耐油性 (wt%)	57.3	—	19.9	20.6	—	—		54.9	21	189.5	64
圧縮永久歪み (%)											
70°C、22H	42	32	51		—			49	76	28.7	65
100°C、22H				39.5		57					
5%重量損失温度 (°C)	357	—	—	—	—	—		280	—	—	—

【0212】

表1（実施例1～7および比較例1～4）から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、圧縮永久歪み特性や耐油性、耐熱性が良好であり、かつ、成型などに必要な強度を維持していることがわかる。加えて官能基の導入によって、凝集力が向上されているにもかかわらず、低硬度かつ柔軟で良好な圧縮永久歪・機械強度を示す材料であることがわかる。

【0213】

実施例8

20T3A6の酸無水物化反応

製造例4で得られた重合体20T3A6、100重量部に対して、イルガノックス1010（チバガイギー（株）製）0.2重量部を配合し、ベント付二軸押出機（44mm、L/D=42.25）（日本製鋼所（株）製）を用い、50rpmの回転数、設定温度240℃で押出混練して、目的の酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体（20AN3A6）を得た。t-ブチルエステル部位の酸無水物基への変換は、実施例1と同様にIR（赤外線吸収スペクトル）および¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）により確認できた。このことから、種々の加工機を用いて酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体を得ることができることが確認された。また、押出し機にて製造できることから、製造プロセスが簡便になることがわかる。

【0214】

<酸無水物基含有ブロック体の耐熱分解性>

酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体50ANBA7の熱重量分析をおこなったところ、5%重量損失温度が357℃であった。

【0215】

酸無水物基を有さないこのアクリル系ブロック共重合体MBAMの熱重量分析を測定したところ、5%重量損失温度は280℃であった。

【0216】

以上の結果から酸無水物基の導入によって、その耐熱分解性が著しく向上する効果が示された。

【0217】

<熱可塑性樹脂組成物>

実施例 9

20ANBA7、100重量部に対して、ポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス2002、ポリプラスチックス（株）製）を100重量部加え、設定温度240℃、回転数100rpmで20分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き評価した。

【0218】

実施例 10

実施例9と同様の方法で、酸無水物型アクリル系ブロック共重合体20ANBA7、100重量部に対して、ダイアミドE47-S1（ダイセルヒュルス製）を100重量部加え、設定温度190℃、回転数100rpmで20分間プラストミルで混練し、設定温度190℃で熱プレス成形したほかは、実施例9と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0219】

実施例 11

実施例9と同様の方法で、20ANBA7、100重量部に対して、ウベスタ3012U（宇部興産（株）製）を100重量部加えたほかは実施例9と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0220】

比較例 6

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス2002、ポリプラスチックス（株）製）を設定温度240℃、回転数100rpmで20分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

【0221】

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き評価した。

【0222】

比較例 7

ダイアミド E47-S1 (ダイセルヒュルス製) を用いたほかは比較例 6 と同様に成形体を作製し、評価した。

【0223】

比較例 8

ウベスタ 3012U (宇部興産(株) 製) を用いたほかは比較例 6 と同様に成形体を作製し、評価した。

【0224】

比較例 9

20ANBA7 を用いたほかは比較例 6 と同様に成形体を作製し、評価した。

【0225】

【表 2】

表 2

	実施例			比較例			
	9	10	11	6	7	8	9
重合体	20ANBA7	20ANBA7	20ANBA7	—	—	—	20ANBA7
熱可塑性樹脂	2002	—	3012U	2002	—	3012U	—
熱可塑性エラストマー	—	E47-S1	—	—	E47-S1	—	—
硬度 JIS-A	74	61	79	—	—	—	14
硬度 JIS-D	—	—	—	83	52	84	—
不溶分 (wt%)	—	79.8	83.4	100	100	100	0

【0226】

前記表 2（実施例 9～11 および比較例 6～9）から明らかなように、本発明では、所望の柔軟性のある成型体を得られることがわかった。実施例 10、11

においては、トルエン不溶分測定より、樹脂と無水物ブロック体が反応していると思われる。また、これらの組成物は、相容化剤としても好適に使用可能である。

。

【0227】

<相溶化剤>

実施例 12

MBAM100重量部に対して、ウベスタ3012U（宇部興産（株）製）25重量部、20ANBA7、4重量部を配合し、設定温度240℃、回転数100rpmで20分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

【0228】

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き評価した。

【0229】

比較例 10

MBAM100重量部に対して、ウベスタ3012U（宇部興産（株）製）25重量部を配合し、設定温度240℃、回転数100rpmで20分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

【0230】

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き評価した。

【0231】

【表 3】

表 3

	実施例 12	比較例 10
重合体	MBAM	MBAM
熱可塑性樹脂	3012U	3012U
相溶化剤	20ANBA7	—
破断強度 (MPa)	5.29	6.27
破断伸び (%)	295.2	226

【0232】

前記表 3（実施例 12 および比較例 10）から明らかなように、本発明では、酸無水物基含有ブロック体を添加したものは、破断伸びが向上し、ウベスタ 3012U と MBAM との相溶化剤として好適に作用していることがわかる。

【0233】

実施例 13

酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体の加水分解によるカルボキシル基化反応および特性評価

20AN3A6、20g を水 40g と共に耐圧容器に入れ、200℃にて2時間加熱し、目的のカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体（得られたポリマーを以下 20C3A6 と記載する）を得た。

【0234】

酸無水物基のカルボキシル基への変換は、IR（赤外線吸収スペクトル）および¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には1800cm⁻¹あたりの酸無水物基に由来する吸収スペクトルが消失することから確認できた。

【0235】

得られたカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体の耐熱性を高架式フローにて測定した。また、得られたカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重

合体100重量部に対して、イルガノックス1010（チバガイギー（株）製）0.2重量部を配合し、240℃に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて50rpmで20分間溶融混練して、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

【0236】

実施例14

50AN3A6を用いたほかは、実施例13と同様の方法により、目的のカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体（得られたポリマーを以下50C3A6と記載する）を得た。また実施例13と同様の方法により、特性評価用のサンプルを作製した。

【0237】

実施例15

100AN3A6を用いたほかは、実施例13と同様に方法により、目的のカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体（得られたポリマーを以下100C3A6と記載する）を得た。また実施例13と同様の方法により、特性評価用のサンプルを作製した。

【0238】

【表 4】

表 4

	実施例		
	1 3	1 4	1 5
重合体	20C3A7	50C3A7	100C3A7
硬度 J I S - A	47	51	21
破断強度 (MPa)	11.7	10.1	4.8
破断伸び (%)	332	248	342
耐熱性 (℃)	173.1	192.1	190.1
耐油性 (wt%)	13.6	18.5	21.7
圧縮永久歪み (%) 100℃、22H	49.5	55.6	42.5

【0239】

前記表 4（実施例 13～15）から明らかなように、酸無水物基を加水分解により開環した、カルボキシル基含有ブロック体は、高温における圧縮永久歪が良好であり耐熱性も向上していることがわかる。かつ、成型などに必要な強度を維持していることがわかる。加えてカルボキシル基の導入によって、凝集力が向上されているにもかかわらず、硬度はほとんど変化しておらず、低硬度で良好な圧縮永久歪・機械強度を示す材料であることがわかる。

【0240】

実施例 16

酸無水物基含有アクリル系ブロック共重合体の加水分解によるカルボキシル基化反応

20AN3A6、100重量部に対して、イルガノックス1010（チバガイギー（株）製）0.2重量部を配合し、サーモミキサー（30mm、L/D=12）（ノリタケ（株）製）を先端に2連にて取り付けた、可視化押出機（30mm、L/D=36）（（株）プラスチック工学研究所製）を用い、0.14Kg/時間で水を圧入しながら、25rpmの回転数、設定温度200℃で押出混練

して、目的のカルボキシル基含有ブロック体（20C3A6）を得た。酸無水物基のカルボキシル基への変換は、IR（赤外線吸収スペクトル）および ^{13}C -NMR（核磁気共鳴スペクトル）により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には 1800 cm^{-1} あたりの酸無水物基に由来する吸収スペクトルが消失することから確認できた。このことから、種々の加工機を用いて酸無水物基の開環反応してカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体を得ることができることが確認された。また、押出し機にて製造できることから、製造プロセスが簡便になることがわかる。

【0241】

以上の結果から、本発明のアクリル系ブロック共重合体は、柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、熱分解性に優れ、さらには反応性に富むことがわかる。また、本発明のアクリル系ブロック共重合体を熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーと組み合わせることで柔軟性、耐油性、耐熱性などに富む新規な組成物が得られることがわかる。また、耐油性や、耐熱性にとくに優れることから、自動車、電気・電子部品に好適に広く使用できることがわかる。

【0242】

【発明の効果】

本発明のアクリル系ブロック共重合体は、柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、熱分解性に優れ、さらには反応性に富むことから、新規な熱可塑性エラストマー、相溶化剤などとして、好適に用いることができる。また、本発明の新規なアクリル系ブロック共重合体、およびこれを用いた組成物は、その特徴を活かして、自動車、電気・電子部品に好適に広く使用できる。

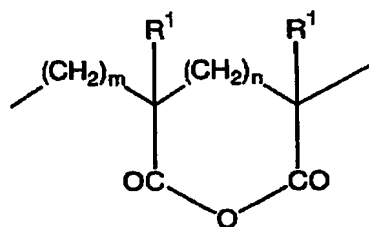
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、熱分解性に優れ、さらには反応性に富む新規なアクリル系ブロック共重合体、およびこれを用いた組成物、自動車、電気・電子部品を提供する。

【解決手段】 (A) メタアクリル系重合体ブロック、および (B) アクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に一般式 (1) :

【化1】



(式中、 R^1 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数、 m は0または1の整数)で表わされる(C)酸無水物基を少なくとも1つ有することを特徴とするアクリル系ブロック共重合体。

【選択図】 なし

特願 2002-226304

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月 27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.